

ADHESIVE FOR ADHERING NEWLY PLACED CONCRETE TO EXISTING CONCRETE

Patent number: JP2001240837
Publication date: 2001-09-04
Inventor: ANDO TAKESHI; ADACHI TAKI
Applicant: SANYO CHEM IND LTD
Classification:
- international: C09J163/00; C08G59/56; E04G21/02
- european:
Application number: JP20000052903 20000229
Priority number(s):

Abstract of JP2001240837

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for adhering newly placed concrete to existing concrete, capable of curing at such a low temperature as 5 deg.C, having an appropriate useful service time, having a low viscosity, therefore excellent in workability and adhesiveness, and further scarcely causing safety problems such as air pollution, because of not using any solvent.

SOLUTION: This adhesive for adhering newly placed concrete to existing concrete is obtained by using an epoxy resin composition comprising a specific heterocyclic ring-containing compound, a polyepoxy compound, and an amino compound having two or more active hydrogen atoms derived from amino groups in a molecule.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

NOT AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240837

(P2001-240837A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	2 E 1 7 2
C 0 8 G 59/56		C 0 8 G 59/56	4 J 0 3 6
E 0 4 G 21/02	1 0 3	E 0 4 G 21/02	1 0 3 A 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-52903(P2000-52903)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 安藤 毅

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 足立 範

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新旧コンクリート打継ぎ用接着剤

(57) 【要約】

【課題】 5℃のような低温でも硬化が可能であり、適度な可使時間を有し、かつ低粘度で作業性、接着性に優れた新旧コンクリート打ち継ぎ用接着剤を提供するものである。また無溶剤であるので、大気汚染などの安全性の問題が少ない。

【解決手段】 特定のヘテロ環含有化合物、ポリエポキシ化合物、並びに分子中にアミノ基に由来する活性水素を2個以上有するアミノ化合物からなるエポキシ樹脂組成物を用いることによって得られる。

(2)

特開2001-240837

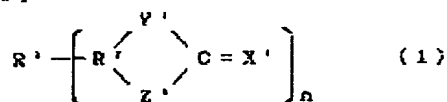
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるヘテロ環含有化合物(A)、分子中にエポキシ基を2個以上含有するポリエポキシ化合物(B)、並びに分子中にアミノ基に由来する活性水素を2個以上有するアミノ化合物(C)からなることを特徴とする新旧コンクリート打継ぎ用接着剤。

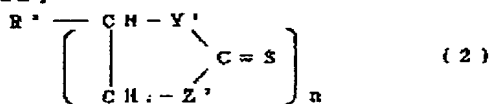
【化1】



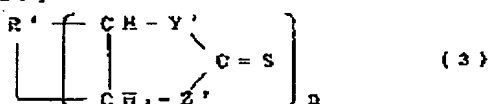
【式(1)中、nは1~10の整数、X'、Y'及びZ'は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子；R'は環状エーテル基含有化合物(D)の残基又は水素原子；R'は炭素数2~10の炭化水素基である。】

【請求項2】 該(A)が、下記一般式(2)又は(3)で表されるヘテロ環含有化合物(A1)である請求項1記載の接着剤。一般式

【化2】



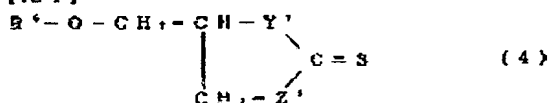
【化3】



【式(2)中、nは1~10の整数、Y'、Z'の一方がSで他方がO；R'はポリエポキシド(D11)又はモノエポキシド(d11)の残基である。式(3)中、R'は脂環式エポキシドの残基である。】

【請求項3】 該化合物(A1)が、下記一般式(4)で表されるヘテロ環含有化合物(A2)である請求項1又は2記載の接着剤。

【化4】



【式(4)中、Y'、Z'の一方がSで他方がO；R'はモノグリシジルエーテル(d11-2)のグリシジル基を除く残基である。

【請求項4】 該(C)が、脂肪族ポリアミノ化合物である請求項1~3のいずれか記載の接着剤。

【請求項5】 さらに、該接着剤組成物に、硬化促進触媒、接着性向上剤、脱水剤、充填剤、可塑剤、酸化防止

いずれか記載の接着剤。

【請求項6】 該添加剤が、接着性向上剤である請求項5記載の接着剤。

【請求項7】 該接着性向上剤がシランカップリング剤である請求項6記載の接着剤。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか記載の接着剤を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明が属する技術分野】本発明は反応型の接着剤に関する。さらに詳しくは新規なエポキシ系樹脂からなる接着性に優れた新旧コンクリート打継ぎ用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、耐アルカリ性が良好で適当な硬化剤や変性剤を配合すれば強韌で可とう性をもった硬化物が得られしかもコンクリートとのぬれがよいことから、旧コンクリートに新コンクリートを打ち継いでコンクリート建造物を作製する場合、界面の接着性を確保するために旧コンクリート面にエポキシ樹脂系接着剤を塗布後、硬化しないうちに新コンクリートを流し込む工法がとられている。

【発明が解決しようとする課題】

【0003】しかしながら、エポキシ樹脂系の接着剤では低温、特に5℃以下になるとエポキシ樹脂が硬化しないため、施工現場において加熱する等の対策が必要であった。また、従来のエポキシ樹脂系接着剤では揮発性の有機溶剤を使用するものが多かったが、大気汚染問題が取り上げられる今日、このような溶剤を使用しない接着剤が望まれている。

【0004】本発明は、これらの問題を解決するものであり、5℃のような低温でも硬化が可能であり、適度な可俟時間を有し、かつ低粘度で作業性が良好であり、非有機溶剤系であり、さらに接着性に優れた新旧コンクリート打継ぎ用接着剤を提供するものである。

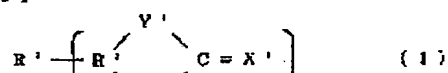
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される

40 ヘテロ環含有化合物(A)、分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物(B)、並びに分子中にアミノ基に由来する活性水素を2個以上有するアミノ化合物(C)からなることを特徴とする新旧コンクリート打継ぎ用接着剤である。

【0006】

【化5】



(3)

特開2001-240837

3

4

【0007】【式(1)中、 n は1~10の整数。 X^1 、 Y^1 及び Z^1 は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子； R^1 は環状エーテル基含有化合物(D)の残基又は水素原子； R^2 は炭素数2~10の炭化水素基である。】

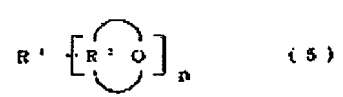
【0008】

【発明の実施の形態】本発明においてヘテロ環含有化合物(A)は、前記一般式(1)で示される。式中、 n は1~10の整数、好ましくは2~8の整数である。 X^1 、 Y^1 及び Z^1 は、それぞれ酸素又は硫黄原子である。好ましくは X^1 が硫黄原子(S)で、 Y^1 、 Z^1 の一方が硫黄原子(S)で他方が酸素原子(O)である。 R^1 は、環状エーテル基中の酸素原子以外の環を構成する残基である。これは炭素数2~10の炭化水素基であり、3価の炭化水素基 $>CH(CH_2)_m-$ (m は1~9の整数)で示される基であり、例えば $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等；4価の炭化水素基 $>CH(CH_2)_mCH<$ (m は0~8の整数)で示される基であり、例えば $>CHCH<$ 、 $>CHCH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH<$ 等が挙げられ、好ましくは3価の炭化水素基であり、特に好ましくは $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ である。 R^2 は水素原子又は環状エーテル基含有化合物(D)の残基であり、一般式(5)で示される。

一般式

【0009】

【化6】



【0010】環状エーテル基としては、環内に酸素原子を1個以上有するものならば特に限定されず、例えば分子内に環状エーテル基を1~10個有する化合物があげられる。環状エーテル基含有化合物(D)の例としては、後述するエポキシ基含有化合物(D1)、及びオキセタン化合物(D2)等が挙げられ、好ましくは、エポキシ基含有化合物(D1)である。エポキシ基含有化合物(D1)としては、モノエポキシド(d11)と分子中にエポキシ基を2個以上有するポリエポキシド(D11)とがある。モノエポキシド(d11)としては、分子中に1個のエポキシ基を有していれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては以下のものが挙げられる。例えば、(d11-1)炭素数2~24の炭化水素系オキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、炭素数5~24の α -オレフィンオキシド、スチレンオキシド等)、(d11-2)

ル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-terti-ブチルフェニルグリシジルエーテル等)、(d11-3)炭素数3~30のモノカルボン酸のグリシジルエステル(グリシジルアクリレート、グリシジلمタクリレート等)、エピクロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリン及びグリンドール等の水酸基含有オキシド等が挙げられる。好ましいのは炭素数2~24の炭化水素系オキシド、炭素数3~19の炭化水素のグリシジルエーテルである。

【0011】ポリエポキシド(D11)は、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは分子中にエポキシ基を2~6個有するものである。ポリエポキシドのエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、通常65~1000であり、好ましくは90~500である。エポキシ当量が1000以下であると、本発明の接着剤は(A)~(C)の架橋する反応型であり、その架橋構造がルーズにならず、架橋した硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が良好であり、一方、エポキシ当量が65以上であると硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等が良好な架橋構造となる。ポリエポキシド(D11)の例としては、下記(D11-1)から(D11-5)が挙げられる。

【0012】(D11-1)グリシジルエーテル型

(i) 2価フェノール類のジグリシジルエーテル

炭素数6~30の2価フェノール類のジグリシジルエーテル例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0013】(i) 3価~6価又はそれ以上の、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル
炭素数6~50又はそれ以上で、分子量250~500

(4)

特開2001-240837

5

6

ルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、トリスメチル-*tert*-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン) 10 テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂(分子量400~5000)のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂(分子量400~5000)のグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によつて得られるポリフェノール(分子量400~5000)のポリグリシジルエーテル、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によつて得られる分子量400~5000のポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0014】(i i i) 脂肪族2価アルコールのジグリシジルエーテル

炭素数2~100、分子量150~5000のジオールのジグリシジルエーテル例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(分子量150~4000) 20 ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール(分子量180~5000)ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール(分子量200~5000)ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシド又はプロピレンオキシド(1~20モル))付加物のジグリシジルエーテル等が挙げられる。

(i v) 3価又はそれ以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル

炭素数3~50又はそれ以上で、分子量92~10000の3価又はそれ以上の多価アルコール類のグリシ 30 ジルエーテル例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリ(n=2~5)グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0015】(D11-2) グリシジルエステル型

炭素数6~20又はそれ以上で、2価~6価又はそれ以

上の脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルが挙げられる。

(i) 芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸類のグリシジルエステルとしては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジル 50 エステル等；

(i i) 脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルとしては、上記フェノール系のグリシジルエステルの芳香族水添加物、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジベート、ジグリシジルピメレート、グリシジル(メタ)アクリレート(共)重合体(重合度は例えば2~10)、トリカルバリル酸トリグリシジルエステル等が挙げられる。

【0016】(D11-3) グリシジリアルミン型

炭素数6~20又はそれ以上で、2~10又はそれ以上の活性水素原子をもつ芳香族アミン類のグリシジリアル 20 ミン及び脂肪族、脂環式若しくは複素環式アミン類のグリシジリアルミンが挙げられる。

(i) 芳香族アミン類のグリシジリアルミンとしては、N, N-ジグリシジリアルミン、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルミノジフェニルスルホン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルジエチルジフェニルメタン、N, N, O-トリグリシジリアルミノフェノール等；

(i i) 脂肪族アミン類のグリシジリアルミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルヘキサメチレンジアミン等；

(i i i) 脂環式アミン類のグリシジリアルミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジリアルキシリレンジアミンの水添化合物等が挙げられる。複素環式アミンのグリシジリアルミンとしてはトリスグリシジリアルミン等が挙げられる。

【0017】(D11-4) 鎖状脂肪族エポキシド

炭素数6~50又はそれ以上で2~6価又はそれ以上の鎖状脂肪族エポキシド、例えばエポキシ当量130~1, 000のエポキシ化ポリブタジエン(分子量90~2, 500)、エポキシ化大豆油(分子量130~2, 500)等が挙げられる。

(D11-5) 脂環式エポキシド

炭素数6~50又はそれ以上で、分子量90~2500、エポキシ基の数1~4又はそれ以上の脂環式エポキシド例えば、ビニルシクロヘキサジエンオキシド、リモネンオキシド、ジシクロペンタジエンオキシド、ビス

(5)

特開2001-240837

7

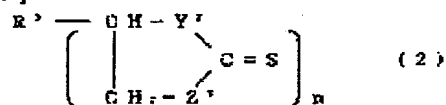
8

3, 4エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、及びビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミン等が挙げられる。また、前記フェノール類のエポキシ化合物の脱水添化物も含む。なお(D11-1)~(D11-5)以外のものでも、活性水素と反応可能なグリシジル基をもつエポキシ樹脂であれば使用できる。又、これらのポリエポキシ化合物は、二種以上併用できる。これらのうち、好ましいのはグリシジルーテル型(D11-1)、及びグリシジルーエステル型(D11-2)であり、特に好ましいのは、グリシジルーテル型(D11-1)である。(D11-1)の内、好ましいのは2価フェノール類、2価脂肪族アルコールのジグリシジルーテルである。

【0018】オキセタン化合物(D2)としては、炭素数6~20の脂肪族系オキセタン化合物(3-エチルー3-ヒドロキシメチルオキセタン等)、炭素数7~30の芳香族系オキセタン化合物(ベンジルオキセタン、キシリレンビスオキセタン等)、炭素数6~30の脂肪族カルボン酸系オキセタン化合物(アジペートビスオキセタン等)、炭素数8~30の芳香族カルボン酸系オキセタン化合物(テレフタレートビスオキセタン等)、炭素数8~30の脂環式カルボン酸系オキセタン化合物(シクロヘキサジカルボン酸ビスオキセタン等)、芳香族イソシアネート系オキセタン化合物(MDIビスオキセタン等)、炭素数2~20の硫黄系オキセタン化合物(チラン、2-メチルチラン、2, 2-ジメチルチラン、2-ヘキシルチラン、2-フェニルチラン等)等が挙げられる。環状エーテル基含有化合物(D)として、エポキシ基含有化合物(D1)を使用したヘテロ環含有化合物(A1)は、下記一般式(2)、(3)で示される。一般式

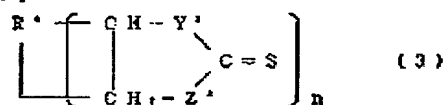
【0019】

【化7】



【0020】

【化8】



【0021】【式中、nは1~10の整数。Y¹、Z¹は一方がSで他方がOであり、好ましくは、Y¹がO、Z¹

環式エポキシドの残基である。ここで特に好ましくは、nは1、Y¹はO、Z¹はS、R¹はモノグリシジル化合物(d11-2)のエポキシ基を除く残基である。]

【0022】本発明のヘテロ環含有化合物(A)の製造方法は特に限定されないが、例えば環状エーテル基含有化合物(D)の環状エーテル基に対し、0.5~10倍当量の二硫化炭素、硫化カルボニル及び二酸化炭素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を、溶剤中触媒存在下で反応させることにより得られる。好ましくは二硫化炭素である。溶剤としては、反応を阻害せず原料及び生成物を溶解するものなら特に制限はなく、通常非プロトン性溶剤が使用される。例えばエーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルセロソルブ、ジオキソラン、トリオキサン、ジブチルセロソルブ、ジエチルカービトール、ジブチルカービトール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等)、その他極性溶剤(アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等)等が挙げられ、好ましくはテトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル等である。触媒はアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物であり、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウム、塩化カリウム、臭化カルシウム等が挙げられ、好ましくは臭化リチウムである。触媒の量は、(D)の環状エーテル基に対し、0.001~1.0倍当量である。好ましくは0.01~0.1倍当量である。

【0023】反応温度は、通常0~100℃、好ましくは20~70℃である。前記の通り製造されたヘテロ環含有化合物(A)の重量平均分子量は120~12,000であり、好ましくは200~8,000である。ヘテロ環当量は通常120~1,200であり、好ましくは200~800である。25℃での粘度は通常20Pa・s以下であり、好ましくは10Pa・s以下、さらに好ましくは5Pa・s以下であり、特に好ましくは1Pa・s以下である。上記の様にして得られるヘテロ環含有化合物(A)は、具体的には表1に記載したものが挙げられる。

40

【0024】

【表1】

[illegible]

【0025】本発明の分子中にエポキシ基を2個以上有するポリエポキシ化合物物(B)としては(D11)と同じものが挙げられる。好ましくは(D11-1)である。

【００２６】本発明のアミノ化合物（Ｃ）は、分子中にアミノ基に由来する活性水素を２個以上有する化合物であれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは分子中にアミノ基に由来する活性水素を２～１０個有する化合物であり、更に好ましくは３～６個有する化合物である。（Ｃ）の活性水素当量（活性水素１個当りの分子重）は、通常１５～５００であり、好ましくは２０～２００である。活性水素当量が５００以下であると架橋構造がルーズにならず硬化物の接着性、耐久性等の物性が良好である。活性水素当量が１５以上であると硬化物の接着性、耐久性、耐薬品性等の物性が良好である。

【0027】(C)のアミノ化合物の例としては、以下の(C1)~(C9)がそれぞれ挙げられる。

(C1) 脂肪族ポリアミン類 (炭素数2~18, 官能基数2~7, 分子量60~500) ;

(1) 脂肪族ポリアミン〔炭素数2～6のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等〕〕；

(ii) これらのアルキル(炭素数1~4)又はヒドロキシアルキル(炭素数2~4)置換体〔ジアルキル(炭素数1~3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサ

15

メチルイミノビスプロピルアミンなど〕：

(iii) 脂環又は複素環含有脂肪族ポリアミン〔3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなど〕；

(iv) 芳香環含有脂肪族アミン類(炭素数8~15)
(キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレン
ジアミン等)；

【0028】(C2) 脂環式ポリアミン(炭素数4~15、官能基数2~3)；1、3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4、4'-メチレンジシクロヘキサジアミン(水添メチレンジアニリン)等；

(C3)複素環式ポリアミン(炭素数4~15、官能基数2~3):ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ジアミノエチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン等;

(C4) 芳香族ポリアミン類(炭素数6~20、官能基数2~3、分子量100~1000)：

(i) 非置換芳香族ポリアミン【1, 2-, 1, 3-及
20 び1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-及び4, 4'-
ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメ
タンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミ
ン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオ
ジアニン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホ
ン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルア
ミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリアミ
ン、オプチレンジアミン等；

【0029】(i) 核置換アルキル基〔メチル、エチル、*n*-及び*i*-プロピル、ブチル等の炭素数C1~C4アルキル基〕を有する芳香族ホリアミン、例えば2, 4-及び2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス(オートルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-

11

ソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等】、及びこれらの異性体の種々の割合の混合物；

【0030】(iii) 核置換電子吸引基 (C1, B, F, I, F等のハロゲン；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等) を有する芳香族ポリアミン【メチレンビス-*o*-クロロアニリン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブromo-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル) オキシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル) プロパン、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル) デカン、ビス(4-アミノフェニル) スルフィド、ビス(4-アミノフェニル) テルリド、ビス(4-アミノフェニル) セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル) ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブromoアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン等】；

【0031】(iv) 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン【上記(i)~(iii)の芳香族ポリアミンの-NH2の一部又は全部が-NH-R' (R' はアルキル基例えばメチル、エチル等の低級アルキル基) で置き換ったもの】〔4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン

(7)

特開2001-240837

12

一酸等) と過剰の(酸1モル当り2モル以上の) ポリアミン類(官能基数2~7の上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)との縮合により得られるポリアミドポリアミン(数平均分子量200~1000)等；

〔C6〕ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール(前述のポリアルキレングリコール等)のシアノエチル化物の水素化物(分子量100~1000)等；

〔C7〕エポキシ付加ポリアミン：エポキシ化合物(上記ポリエポキシド(D11)並びにモノエポキシド(d11))1モルをポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)に1~30モル付加させることによって得られるエポキシ付加ポリアミン(分子量100~1000)等；

〔0032〕〔C8〕シアノエチル化ポリアミン：アクリロニトリルとポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)との付加反応により得られるシアノエチル化ポリアミン、(ビスシアノエチルジエチレントリアミン等)(分子量100~500)等；

〔C9〕その他のポリアミノ化合物：(i) ヒドラジン類(ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン等)；(ii) ジヒドラジッド類(コハク酸ジヒドラジッド、アジピン酸ジヒドラジッド、イソフタル酸ジヒドラジッド、テレフタル酸ジヒドラジッド等)；(iii) グアニジン類(ブチルグアニジン、1-シアノグアニジン等)；(iv) ジシアレンジアミド等；並びにこれらの2種以上の混合物。上記(C1)~(C9)のうち、本発明の接着剤に高速硬化性を与えるために好ましいのは(C1)、(C2)、(C3)及び(C5)であり、特に好ましいのは(C1)である。

【0033】本発明の接着剤において、(A)；

(B)；(C)の配合比は、(A)~(C)の合計量を100としたときの重量%で、好ましくは5~40：10~90：5~60であり、さらに好ましくは10~40：10~80：5~50であり、特に好ましくは15~40：10~75：5~30である。(A)が5以上であると低温硬化性が良好となり、40以下であると適度な可使時間を有し、作業性が良好となる。(B)が10以上であると接着性が良好となり、90以下であると系の粘度が小さくなり作業性が良好となる。(C)が5以上であると接着性が良好となり、60以下であるとアミンブラッシングを生じない。

【0034】本発明の接着剤には、硬化剤としてアミノ化合物(C)が必須成分であるが、硬化性をより促進する目的で、必要により硬化促進触媒として塩基性化合物(E)をさらに含有させることができる。塩基性化合物(E)としては、3級アミノ化合物(E1)、ソジウム

(8)

特開2001-240837

13

トリフェニルホスフィン等のルイス塩基化合物(E3)等が挙げられる。これらにうち好ましいものは3級アミノ化合物(E1)である。

【0035】上記の(E)として好ましい3級アミノ化合物(E1)は分子中に3級アミノ基を有する化合物であれば特に限定されないが、例としては以下の(E1-1)から(E1-3)がそれぞれ挙げられる。

(E1-1)炭素数3~20、アミノ基数1~4の脂肪族3級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、1,2-ジメチルイミダゾール、テトラエチルメチレンジアミン、テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコール(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等；

(E1-2)炭素数9~20、アミノ基数1~4の芳香族3級アミン；N,N-ジメチルアミノメチルフェノール(通称「DMP-10」)、トリス(N,N-ジメチルアミノメチルフェノール(通称「DMP-30」))等；

(E1-3)炭素数4~20、アミノ基数1~6の含窒素複素環化合物；1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7(通称「DBU」)、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-ノネン-5(通称「DBN」)、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7(通称「DBA-DBU」)、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレントトラミン、ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)モルホリン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン等；があげられる。

【0036】3級アミノ化合物(E1)は得ようとする硬化速度、可使時間に応じて種類、添加量とも適宜選択すればよいが、通常、ヘテロ環含有化合物(A)100重量部に対して0.1~50重量部程度添加されるのが好ましい。

【0037】本発明の接着剤の接着性を更に向上させるために使用できる接着性向上剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤等があげられる。このようなシランカップリング剤としては、ビニルアルキル(炭素数1~4)アルコキシ(炭素数1~4)シラン[例えばビニルトリメトキシシラン

14

等]、アルキル(炭素数1~4)アルコキシ(炭素数1~4)シラン[例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等]、アミノ(分子中に1~4個)アルキル(炭素数2~15)アルコキシ(炭素数1~4)シラン[例えばγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルメチルジメトキシシラン等]、エポキシ(分子中に1~4個)アルキル(炭素数1~4)アルコキシ(炭素数1~4)シラン[例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等]、メルカプト(分子中に1~4個)アルキル(炭素数1~4)アルコキシ(炭素数1~4)シラン[例えばγ-メルカプトトリメトキシシラン等]等があげられる。チタンカップリング剤としては、Ti(O-C₂H₅)₄、Ti(O-i-C₄H₉)₄、[OC(CH₃)HC(OCH₃)]₂Ti(O-n-C₄H₉)₂、[OC₂H₄N(C₂H₅,OH)]₂、チタニウム-γ-プロポキシオクチレングリコレート、γ-プロポキシチタニトリ-ε-ステアレート、(エチレングリコラト)チタンビス(ジオクチルフォスフェート)等があげられる。アルミカップリング剤としては、トリブトキシアルミ、トリスチアロキシアルミ等があげられる。これらのカップリング剤は、2種以上併用して使用しても差し支えない。また、いずれのカップリング剤も使用できるが、取り扱い、コスト面からシランカップリング剤が好ましい。このうち、好ましくはビニルアルキルアルコキシシラン、(メタ)アクリロイロキシアルキルアルコキシシラン、アミノアルキルアルコキシシラン、エポキシアルキルアルコキシシランであり、特に好ましくはビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0038】本発明の用接着剤には、必要に応じて(1)ヒンダードアミン類、ハイドロキノン類、ヒンダードフェノール類、硫黄含有化合物等の酸化防止剤、(2)ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、サリチル酸エステル類、金属錯塩類等の紫外線吸収剤、(3)金属石けん類、重金属(例えば亜鉛、錫、鉛、カドミウム等)の有機及び有機塩類、有機錫化合物等の安定剤、(4)フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、エポキシ化大豆油、ひまし油、流動パラフィンアルキル多環芳香族炭化水素等の可塑剤、(5)パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、重合ワックス、密ロウ、鯨ロウ、低分子量ポリオレフィン等のワックス類、(6)ベンジルアルコール、タール、ピチューメン等の非反応

15

カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、ベントナイト、クレー、セリサイト、アスベスト、ガラス繊維粉、炭素繊維粉、アラミド繊維粉、ナイロン繊維粉、アクリル繊維粉、ガラスバルーン、シラスバルーン、石炭粉、アクリル樹脂粉、フェノール樹脂粉、金属粉末、セラミック粉末、ゼオライト、スレート粉等の充填剤、(9) 活性炭、ゼオライト、シリカゾル、シリカゲルなどの脱臭剤、(10)カーボンブラック、酸化チタン、赤色酸化鉄、鉛丹、パラレッド、紺青等の顔料又は染料、(11)酢酸エチル、トルエン、アルコール類、エーテル類、ケトン類等の溶剤、(12)発泡剤、(13)消泡剤、(14)脱水剤、(15)帯電防止剤、(16)抗菌剤、(17)防かび剤、(18)粘度調整剤、(19)香料、(20)難燃剤等を添加することができる。

【0039】本発明の接着剤は反応型の接着剤であり、その硬化機構は、まず(C)が(A)と反応して開環しSH基を発生し、そのSH基が(B)と反応する。この場合に(C)は(B)とも反応するが、(B)との反応速度は(C)よりもSH基の方が大きい。従って、本発明の新旧コンクリート打継ぎ用接着剤の各成分の貯蔵及び使用形態としては、以下の(1)又は(11)が例示される。

(1)ヘテロ環含有化合物(A)、エポキシ基含有化合物(B)、アミノ化合物(C)を独立した3液の形で保存し、使用時に3成分を混合し硬化させる。任意成分である塩基性化合物(E)は、第4成分として、単独で保存し、使用時に他の成分と混合して用いることも、

(A)及び/又は(C)中に添加した形で保存することもできる。

(11)ヘテロ環含有化合物(A)及びエポキシ基含有化合物(B)の混合物、並びにアミノ化合物(C)の独立した2液の形で保存し、使用時に該2成分を混合し硬化させる。任意成分である塩基性化合物(E)は、第3成分として、単独で保存し、使用時に他の成分と混合して用いることも、(C)中に添加した形で保存することもできる。

【0040】本発明の接着剤は万能混合機等の通常の混合機を使用して(A)、(B)、(C)及びその他の配合物を混合できる。(C)は通常使用時に配合する。該接着剤は、塗膜作業性、硬化性、接着性の点から25℃における粘度は、好ましくは2.5~4 Pa・sであり、0℃においては、好ましくは5~7 Pa・sである。該接着剤は低温硬化が可能であり、5℃以下のような低温環境下であっても十分硬化が可能である。その硬化物は接着性、耐久性、耐薬品性等の物性に優れる。

【0041】本発明の接着剤を使用した新旧コンクリートの打継ぎ工法操作については富法に従い実施することができる。具体的には、旧コンクリート面の表面につい

(9)

特開2001-240837

16

ちに新コンクリートを打設するあるいは流し込むという方法である。また、本発明の接着剤の硬化形態から、接着剤の塗膜厚さは5mm以下であることが好ましく、1回~数回に分けて重ねて塗布することができる。本発明の打ち継ぎ用接着剤は、コンクリートとの接着性が優れていることから、その用途は新旧コンクリートの打ち継ぎに限定されず、アンカーボルト埋め込み、コンクリートの亀裂注入補修、コンクリートの浮き補修、コンクリート床の保護被膜、タイルの接着等に有効的に使用することができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例中の部は質量部を表す。

【0043】また、実施例中の評価項目の試験方法は以下の通りである。

【耐薬品性】：本発明の新旧コンクリート打継ぎ用接着剤をJIS A5400で定められた鋼板に0.1mmのフィルムアプリーターを用いて塗布した後、0℃及び25℃下において硬化させた塗膜表面耐薬品性をJIS A5400に従い行った。尚、変化のないものを○、色褪せしたものを△、膨れやはがれが生じたものを×とした。

【混合粘度】：0℃及び25℃下で、表2、3の組成で配合した本発明の新旧コンクリート打継ぎ用接着剤を攪拌し2分後にBL型回転粘度計により測定した。(単位：mPa・s)

【接着強度】：0℃及び25℃下で、30×30×5cmの歩道用PC板の表面にウールローラーB-23で表2、3の組成で配合した本発明の新旧コンクリート打継ぎ用接着剤を厚さ1.5mm塗装し、7日間養生硬化した後、建研式接着強度試験法にて測定した。(単位：Kg/cm²)

【0044】製造例1

反応容器に二硫化炭素90部と臭化リチウム5部、テトラヒドロフラン(THF)120部を仕込んで攪拌溶解し、反応容器内を20℃以下に保ちながら、58部の2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを滴下した後、40℃で5時間熱成した。減圧下でTHF及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、25℃での粘度40mPa・s、ヘテロ環基当量262の淡黄色液体のヘテロ環化合物(A-1)を得た。

製造例2

反応容器に二硫化炭素90部と臭化リチウム5部、THF140部を仕込んで攪拌溶解した後、反応容器内を20℃以下に保ちながら、140部のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(エポキシ当量140)を滴下した後、40℃で5時間熱成した。減圧下でTHF

10

20

30

40

(10)

17

黄色液体のヘテロ環化合物(A-2)を得た。

【0045】製造例3

反応容器に二硫化炭素90部と臭化リチウム5部、THF120部を仕込んで攪拌溶解した後、反応容器内を20℃以下に保ちながら、58部のトリメチレンオキシドを滴下した後、40℃で5時間熟成した。減圧下で、THF及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、25℃での粘度40mPa・s、ヘテロ環基当量140の微黄色液体のヘテロ環化合物(A-3)を得た。

【0046】実施例1～5、比較例1～3

表2及び3に示した配合量で各成分を混合、攪拌し、前記の試験方法により新旧コンクリート打継ぎ用接着剤としての性能評価試験を行った。ポリエポキシド(B)としては次のものを使用した。

ポリエポキシド(B-1)：エビコート828(油化シェルエポキシ社製；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量190、粘度11Pa・s)分子中にアミン基に由来する活性水素を2個以上有するアミノ化合物(C)としては次のものを使用した。

脂肪族ポリアミン(C-1)：メタキシリレンジアミン(活性水素当量36、粘度7mPa・s)また、硬化促進剤として下記のものを使用した。

DMP-30(E-2)：トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノールなお、表2及び表3中のヘンケル社製「カプキエア3-800」(活性水素当量280、粘度1.8Pa・s)はポリメルカプタン化合物である。また、ケチミンMは、ポリオキシプロピレンジアミンとメチルイソブチルケトンとを脱水反応させることにより合成した。上記実施例1～5、比較例1～5の0℃における評価結果を表2に、25℃における評価結果を表3に示す。

【0047】

【表2】

特開2001-240837

18

配合量(部)	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ヘテロ環化合物	A-1	A-2	A-3							
ケチミンM										
メチルイソブチルケトン										
カプキエア3-800	35	37	35	37	37	152	34	34	280	140
フェノール										
DMP-30(E-2)			2					1.7		
エビコート828(B-1)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
固化剤	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化剤	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
水	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
混合粘度(mPa・s)	6400	6400	6200	7000	5800	3000	5800	5400	15000	13000
粘度法(100/100)	25	25	25	25	25	3	5	10	25	25
粘度法(100/100)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)	(材質)

【0048】

【表3】

19

配合剤 (部)	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ヘテロ環化合物	30	40	30	30						
A-1										
A-2				30						
A-3					30					
ケチミンM						152				
4-メチル-2-ヒドロキシ-6-tert-ブチルフェノール	35	37	35	37	37		34	34	280	140
カフキユ73-8015										
アミン							1.7			
DMF-80(E-2)			2				2	2	5	6
エビコート828(B-1)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
固着剤	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
100%水	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
水	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
混合粘度 (mPa·s)	3500	2800	2800	4000	3500	2800	1200	600	2300	2800
混合粘度 (kg/cm ²)	25	25	25	25	25	2	5	10	25	25
	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)	(単位)

(11)

特開2001-240837

29

【0049】

【発明の効果】本発明の新旧コンクリート打継ぎ用接着剤は、

(1) 常温ないし5℃のような低温でも硬化性を有する。

(2) 低粘度であり、速やかな可使時間を有し、作業性に優れる。

(3) 接着性に優れ、耐薬品等の硬化物性に優れる。このため、コンクリートをはじめ、ガラス、金属、木材等の打継ぎ用接着剤として非常に有用である。等の効果を奏する。

(4) 有機溶剤を使用しないため、重ね塗りに適しており、また大気汚染等の安全性の問題の低減が図れる。

29

30

(12)

特開2001-240837

フロントページの続き

Fターム(参考) 2E172 D004

4J036 AA01 DA04 DC01 DC03 DC04
DC06 DC09 DC10 DC11 DC14
DD04 FA12 FB13 FB14 FB15
4J040 EC031 EC051 EC051 EC071
EC081 EC091 EC101 EC121
EC211 EC241 EC251 GA11
HB43 HB44 HB46 HC04 HC05
HC08 HC09 HC22 HC23 HD19
HD20 HD30 HD35 HD36 HD37
HD41 HD43 HD45 KA14 KA23
KA24 KA26 KA29 KA31 KA35
KA42 KA43 KA06 NA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.